

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Patentschrift
10 DE 198 26 953 C 1

51 Int. Cl.⁶:
C 08 L 5/08
A 61 K 7/48
A 61 K 7/50

21 Aktenzeichen: 198 26 953.6-44
22 Anmeldetag: 17. 6. 98
43 Offenlegungstag: -
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 11. 11. 99

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:
Möller, Hinrich, Dr., 40789 Monheim, DE; Rathjens,
Andreas, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Wachter, Rolf,
Dr., 40595 Düsseldorf, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
CAPLUS-Abstract 1996:554446;
CAPLUS-Abstract 1987:5394;
Derwent-Abstract 97-391995/36;
Derwent-Abstract 92-326748/40;

54 Chitin und Chitosanderivate, Verfahren und Verwendung

57 Vorgeschlagen werden neue Biopolymere, die man erhält, indem man Chitin und/oder Chitosan in wässriger Alkansulfonsäure mit cyclischen Dicarbonsäuren umsetzt. Die erfindungsgemäßen Derivate zeichnen sich durch verbesserte Löslichkeit bei gleichzeitig guten hautpflegenden und filmbildenden Eigenschaften aus.

DE 198 26 953 C 1

DE 198 26 953 C 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Derivatisierung von Biopolymeren und betrifft neue Biopolymere mit verbesserter pH-Löslichkeit, die man erhält, indem man Biopolymere vom Chitin- und/oder Chitosantyp in wässriger Alkansulfonsäure mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden umsetzt, ein Verfahren zur Herstellung der Derivate sowie deren Verwendung zur Herstellung von kosmetischen Zubereitungen, Wasch-, Spül und Reinigungsmitteln.

Stand der Technik

Bei der Herstellung moderner Hautpflegemittel werden vielfach Stoffe mitverwendet, deren Aufgabe es ist, den Feuchtigkeitsverlust der Haut zu vermindern bzw. zu regulieren. Typische Beispiele für kosmetische Zusatzstoffe dieser Art sind Chitin und insbesondere Chitosan, ein kationisches Biopolymer, das aus maritimem Chitin gewonnen wird. Neben diesen Stoffen können die Formulierungen weitere Inhaltsstoffe und in aller Regel anionische und/oder nichtionische Tenside bzw. Emulgatoren enthalten. In diesen Fällen kann es zu einer Wechselwirkung zwischen Tensiden und Chitosanen kommen, was zu einer unerwünschten Trübung der ansonsten klaren Formulierung führt und die Vermarktung der Produkte erschwert. Um Chitine und/oder Chitosane ohne Einschränkungen in einer Vielzahl von (kosmetischen, pharmazeutischen etc.) Formulierungen einsetzen zu können, gibt es in der Literatur verschiedene Ansätze, mit Hilfe von Derivatisierung besser lösliche Biopolymere zu erhalten.

Prinzipiell ist eine Derivatisierung an der freien Aminogruppe des C-2 Atoms (für Chitosan) bzw. für Chitin und Chitosan an den Hydroxylgruppen des Glucoserings möglich, wobei hier bevorzugt die primäre Hydroxylgruppe des C-6 Atoms reagiert. Je nach Derivatisierungsmittel erhält man kationische, nichtionische oder anionische Derivate. Die in den deutschen Patentschriften DE-C2 37 13 099 (L'Oréal) sowie in DE-C2 196 04 180 (Henkel) beschriebene Umsetzung von Chitosan mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden führt zu N-carboxyacylierten Derivaten, die durch Einführung einer Carboxylatgruppe eine verbesserte Löslichkeit zeigen. N-carboxyacylierte Derivate sind weiterhin in RD 399011 (Derwent Abstr. 97-391995/36) sowie in den japanischen Druckschriften JP-A 04230613 (Kao) und JP-A 08157501 beschrieben. Die Löslichkeit der Produkte genügt jedoch nicht den Ansprüchen für eine breite Anwendung in kosmetischen Mitteln und eine Umsetzung mit Chitin gelingt nicht. Des weiteren sind bei diesen Derivaten nahezu alle, zumindest aber ein großer Teil der Aminogruppen derivatisiert, so daß die für die Adsorption und Filmbildung entscheidenden kationischen Zentren nicht mehr vorhanden sind. Hirano et al. beschreibt in Int. J. Biol. Macromol., 8 (3), 153-6, (1986) O-nitrierte Derivate des Chitosans. Akopova et al. beschreibt in Polymer Science, 37, 528-231 (1995) die Umsetzung von Chitin und Chitosan mit Monochloressigsäure zu Carboxymethylethern von Chitin und Chitosan. Hier handelt es sich um N- bzw. O-carboxyalkylierte Derivate. Die Herstellung von Umsetzungsprodukten des Chitosans ist ferner auch aus dem US-Patent US 5,597,811 und den Druckschriften SU-A 802 290 und JP-A Hei 2/107 601 bekannt. Bei dem Verfahren nach US 5,597,811 wird Chitosan mit einem Carbonsäureepoxid umgesetzt, es entstehen N-carboxyalkylierte Derivate. Auch hier gilt, daß trotz verbesserter Eigenschaften dieser Derivate die für einen vielfältigen Einsatz in kosmetischen Mitteln erforderliche Löslichkeit noch nicht erreicht ist. Grant et al. beschreibt in Polymer Commun. 29, 342 (1988) die Umsetzung von Chitosan mit Buttersäureanhydrid zu O-acylierten Derivaten. Da bei dieser Umsetzung jedoch keine Carboxylatgruppe in das Molekül eingeführt wird, haben diese Derivate nur zufriedenstellende Löslichkeiten.

Gemeinsamer Nachteil aller geschilderten Ansätze ist die Tatsache, daß trotz Derivatisierungen die Produkte nicht den Anforderungen an die Löslichkeit über den gesamten pH-Bereich hinweg gerecht werden. Des weiteren ist eine Umsetzung sowohl von Chitin als auch von Chitosan nicht möglich. Die Einführung anionischer Gruppen in das Molekül unter gleichzeitigem Erhalt der kationischen Zentren (Aminofunktion) gelingt bei keiner der oben angegebenen Methoden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden Derivate des Chitins und Chitosan zur Verfügung zu stellen, die durch verbesserte Löslichkeit in den verschiedensten Formulierungen einsetzbar sind. Insbesondere die Kompatibilität mit Anion-, Kation- sowie nichtionischen Tensiden sollte gegeben sein. Gleichzeitig sollten die Derivate ein vergleichbares Wirkungsspektrum hinsichtlich des Feuchthaltevermögens, der Filmbildung und der haarpflegenden Eigenschaften mit den Ausgangsstoffen zeigen. Darüber hinaus ist es wünschenswert, daß diese Derivate zusätzlich hautpflegende, insbesondere mund- oder zahnpflegende Eigenschaften aufweisen.

Beschreibung der Erfindung

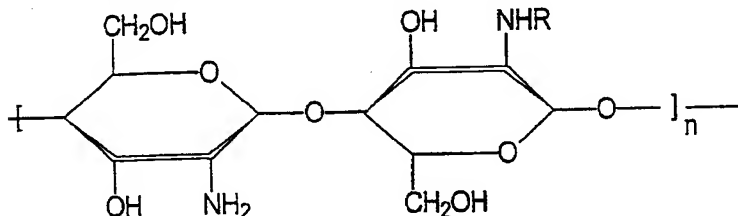
Gegenstand der Erfindung sind Biopolymere mit verbesserter pH-Löslichkeit, die man erhält, indem man Chitin und/oder Chitosan mit Anhydriden umsetzt, wobei man die Reaktion mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden in Gegenwart von wässrigen Alkansulfonsäuren durchführt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch die Umsetzung von Chitin und/oder Chitosan mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden in Gegenwart von wässrigen Alkansulfonsäuren Biopolymere mit verbesserter pH-Löslichkeit erhalten werden, hierbei ist insbesondere die Neutral- und Alkalilöslichkeit verbessert. Je nach eingesetztem cyclischen Dicarbonsäureanhydrid erhält man Derivate, die über den gesamten pH-Bereich wasserlöslich sind. Die so hergestellten Derivate sind für den Einsatz in einer Vielzahl kosmetischer Formulierungen geeignet. Gegenüber der bekannten Umsetzung mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden (DE-C2 37 13 099 (L'Oréal) sowie DE-C2 196 04 180 (Henkel)) werden bei der vorliegenden Erfindung die Aminogruppen des Biopolymers nicht oder nur zu einem geringen Teil derivatisiert, so daß die kationischen Zentren in den Biopolymeren erhalten bleiben.

Chitin und/oder Chitosan

Unter Chitin sind aminozuckerhaltige Polysaccharide der allgemeinen Formel $(C_8H_{13}NO_5)_x$ zu verstehen, die üblicherweise Molekulargewichte in der Größenordnung von durchschnittlich 30.000 bis 5.000.000 Dalton aufweisen. Chitine bestehen aus Ketten von β -1,4-glykosidisch verknüpften N-Acetyl-D-glucosamin-Resten. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Chitin mit einem Molekulargewicht von 50000 bis 2.000.000 Dalton.

Bei Chitosanen handelt es sich, chemisch betrachtet, um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den folgenden – idealisierten – Monomerbaustein enthalten:



Im Gegensatz zu den meisten Hydrokolloiden, die im Bereich biologischer pH-Werte negativ geladen sind, stellen Chitosane unter diesen Bedingungen kationische Biopolymere dar. Die positiv geladenen Chitosane können mit entgegengesetzt geladenen Oberflächen in Wechselwirkung treten und werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln sowie pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A6, Weinheim, Verlag Chemie, 1986, S. 231–232). Übersichten zu diesem Thema sind auch beispielsweise von B. Gesslein et al. in HAPPI 27, 57 (1990), O. Skaugrud in Drug Cosm. Ind. 148, 24 (1991) und E. Onsoyen et al. in Seifen-Öle-Fette-Wachse 117, 633 (1991) erschienen. Zur Herstellung der Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Schalenresten von Krustentieren aus, die als billige Rohstoffe in großen Mengen zur Verfügung stehen. Das Chitin wird dabei in einem Verfahren, das erstmals von Hackmann et al. beschrieben worden ist, üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen deproteiniert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert und schließlich durch Zugabe von starken Basen deacetyliert, wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum verteilt sein können. Entsprechende Verfahren sind beispielsweise aus Makromol. Chem. 177, 3589 (1976) oder der französischen Patentanmeldung FR-A 2701266 bekannt. Vorzugsweise werden solche Typen eingesetzt, wie sie in den deutschen Patentanmeldungen DE-A1 44 42 987 und DE-A1 195 37 001 (Henkel) offenbart werden und die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 800.000 bis 1.200.000 Dalton, eine Viskosität nach Brookfield (1 Gew.-%ig in Glycolsäure) unterhalb von 5000 mPas und einem Aschegehalt von weniger als 0,3 Gew.-% aufweisen. In der Regel weisen die Chitosane einen Deacetylierungsgrad im Bereich von 75 bis 95% auf, besonders bevorzugt ist die Verwendung von Chitosanen mit einem Deacetylierungsgrad von 80 bis 88%. Üblicherweise werden Chitosane mit einem mittleren Molekulargewicht von 10.000 bis 1.200.000 Dalton eingesetzt, in einer bevorzugten Ausführung werden Chitosane mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 30.000 bis 100.000 Dalton eingesetzt, weiterhin bevorzugt sind Chitosane mit einem Molekulargewicht von 100.000 bis 1.000.000 Dalton, besonders bevorzugt sind Chitosane mit einem Molekulargewicht von 800.000 bis 1.000.000 Dalton.

Cyclische Dicarbonsäureanhydride

Die cyclischen Dicarbonsäureanhydride, die im Sinne der Erfindung für die Derivatisierung in Betracht kommen, leiten sich vorzugsweise von linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen ab. Typische Beispiele sind Anhydride von Maleinsäure, Bernsteinsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Glutarsäure, Methylbernsteinsäure, Phthalsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure und 1,2-Cyclohexandicarbonsäure. Bevorzugt ist der Einsatz von Bernstein- oder Glutarsäureanhydrid sowie deren Mischungen. Bevorzugt ist weiterhin der Einsatz von Alkyl/Alkenylbernsteinsäuren, wie beispielsweise Hexyl-, 2-Hexenyl-, Octenyl-, 2-Octenyl-, Nonyl-, 2-Nonenyl-, Decyl-, 2-Decenyl-, Undecyl-, 2-Undecenyl-, Tetrapropenyl-, Dodecyl-, 2-Dodecyl-, Tetradeceyl-, 2-Tetradeceyl-, Hexadecyl-, 2-Hexadecenyl-, Octadecyl-, 2-Octadecenyl-, Oleyl-, Eicosanyl- und 2-Docosenylbernsteinsäureanhydrid. Die Alkyl-/Alkenylbernsteinsäureanhydride sind durch En-Reaktion aus Maleinsäureanhydrid und 1-Alkenen und gegebenenfalls anschließender partieller Hydrierung zugänglich.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Gemische der genannten cyclischen Dicarbonsäuren eingesetzt.

Alkansulfonsäuren

Als Alkansulfonsäuren können eingesetzt werden Methan-, Ethan-, Propan-, 2-Propan-, Butan-, Pentan-, Hexan-, Heptan-, Octan-, Nonan-, Decan-, Undecan- sowie Dodecansulfonsäure sowie deren Mischungen. Des Weiteren können Benzolsulfonsäure sowie p-Toluolsulfonsäure eingesetzt werden. Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Methansulfonsäure. Die vorliegende Erfindung schließt die Erkenntnis mit ein, daß der Wassergehalt der Alkansulfonsäuren sich günstig auf die Reaktionsbedingungen auswirkt. Der Wassergehalt der Alkansulfonsäuren liegt in der Regel zwischen 0,5 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 50 Gew.-%.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen Biopolymeren nach Anspruch 1.

- Die erfindungsgemäßen Biopolymere werden durch Umsetzung von Chitin und/oder Chitosan mit cyclischen Dicarbonsäuren in Gegenwart von wässrigen Alkansulfonsäuren erhalten. Dabei setzt man üblicherweise ein Molverhältnis von Polymer zu Anhydrid von 1 : 0,05 bis 1 : 10, vorzugsweise von 1 : 0,2 bis 1 : 2,0 ein. Üblicherweise wird das Biopolymer zunächst in der wässrigen Alkansulfonsäure gelöst, dann erfolgt unter Rühren die portionsweise Zugabe des cyclischen Dicarbonsäureanhydrids. Bei der Umsetzung von Chitin mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden hat es sich als vorteilhaft erwiesen organische Säuren, wie beispielsweise Glutarsäure oder Bernsteinsäure in einem 2 bis 10-fachen molaren Überschuß zum Reaktionsansatz zuzugeben. Die Reaktionszeit kann 0,5 bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 bis 3 Stunden, betragen. Die Reaktion wird in der Regel bei Temperaturen von -20 bis +10°C durchgeführt, bevorzugt ist die Umsetzung bei einer Temperatur unter 5°C. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Temperatur zwischen -5°C und 5°C, besonders bevorzugt ist eine Temperatur um 0°C. Durch Eintragen in ein polares organisches Lösungsmittel kann das Reaktionsprodukt ausgefällt werden. Geeignete Lösungsmittel sind Aceton, Butanon, Diethylether, Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Methanol, Ethanol oder 2-Propanol. Die Wahl des Lösungsmittels wird hierbei von der Kettenlänge des cyclischen Dicarbonsäureanhydrids bestimmt. So sind bei Umsetzungsreaktionen mit Alkyl- und Alkenylbernsteinsäureanhydriden die Lösungsmittel Aceton, Butanon, Diethylether und Tetrahydrofuran bevorzugt. Je nach eingesetztem Dicarbonsäureanhydrid fällt das Reaktionsprodukt feinteilig oder gallertig aus. Durch mehrmaliges Digerieren mit einem der genannten Lösungsmittel kann das Reaktionsprodukt von überschüssiger Alkansulfonsäure befreit werden. In der Regel wird das Reaktionsprodukt in organischem Lösungsmittel resuspendiert, wobei vorzugsweise die Azidität des Produktes so eingestellt wird, daß sich in wässriger Lösung ein pH-Wert von 3 bis 7, vorzugsweise 3 bis 5 einstellt. Hierzu kann Natriummethanolat verwendet werden. Bei Reaktionen mit Alkyl-/Alkenylbernsteinsäureanhydriden (mit einer Kettenlänge des Restes ab 6) und Molverhältnissen von Polymer zu Anhydrid ab 1 : 3, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die von wässriger Alkansulfonsäure befreiten Reaktionsprodukte in ein Eis/Wassergemisch einzurühren, danach sofort auf einen pH-Wert von 5 einzustellen und den ausgefallenen Niederschlag abzusaugen. Der Substitutionsgrad der Reaktionsprodukte liegt in der Regel zwischen 0,01 und 2,0.

- Die so erhaltenen O-carboxyacylierten Reaktionsprodukte sind – je nach Substitutionsgrad und Kettenlänge des Restes im Alkyl-/Alkenylbernsteinsäureanhydrid – über den gesamten pH-Bereich wasserlöslich bzw. alkohollöslich. Die vorliegende Erfindung schließt die Erkenntnis mit ein, daß stark unterstöchiometrische Umsetzungen mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden (beispielsweise bei einem Molverhältnis Polymer zu Anhydrid von 1 : 0,05) zu oligomeren Chitosanderivaten führen, die ganz ähnliche Löslichkeits- und Kompatibilitätsverbesserungen aufweisen wie etwa die 1 : 1 Umsetzungsprodukte.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die neuen Biopolymere verfügen über sehr gute Löslichkeiten und eignen sich deshalb für den breiten Einsatz in den verschiedensten Mitteln. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ihre Verwendung zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Mitteln sowie zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln. Die vorliegende Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß auch Mischungen von verschiedenen Derivaten bzw. Mischungen von Chitin- und Chitosanderivaten zur Herstellung dieser Mittel eingesetzt werden können.

Die neuen Biopolymere zeigen ausgezeichnete feuchtigkeitsregulierende und filmbildende Eigenschaften sowie eine Antizahnstein-Wirkung und ein Antizahnbelag-Wirkung. Sie eignen sich deshalb zur Herstellung von kosmetischen Zubereitungen, speziell Haut- und Haarpflegemitteln sowie Nagellacken und Mund- und Zahnreinigungsmitteln, in denen sie in Mengen von 0,01 bis 5 und vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – enthalten sein können.

Dabei sind die Produkte mit einem höheren Substitutionsgrad besonders geeignet für den Einsatz in Haarsprays sowie in Haar- und Nagellacken, die Produkte mit niedrigem Substitutionsgrad werden vorzugsweise als emulgierende Zusätze in Hautpflegeprodukten eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen, wie beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Cremes, Lotionen oder Salben, können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Ölkörper, Emulgatoren, Überfettungsmittel, Perlglanzwachse, Stabilisatoren, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Polymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Lichtschutzfilter, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen enthalten.

Typische Beispiele für geeignete milde, d. h. besonders hautverträgliche Tenside sind Fettalkoholpolyglycolethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Ester von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen (z. B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis

22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z. B. Polyglycerinpolyricinoleat, Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat oder Polyglycerinodimerat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{6/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z. B. Sorbit), Alkylglucoside (z. B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose);
- (9) Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- (10) Wollwachsalkohole;
- (11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin sowie
- (13) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C_{8/18}-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als Perlglanzwachse kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethyl-cellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z. B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxilierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingegrenzter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z. B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinyl-imidazol-Polymere, wie z. B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z. B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemvion), Polyaminopolyamide, wie z. B. beschrieben in der FR-A 2252840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z. B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z. B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z. B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z. B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u. a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z. B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z. B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als Quellmittel für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen.

Unter UV-Lichtschutzfiltern sind organische Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z. B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z. B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher und dessen Derivate, z. B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher;
- 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester 2-Cyano-3-phenyl-zimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z. B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyltriazon. Propan-1,3-dione, wie z. B. 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-,
- Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und

2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion oder 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Pigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage, wie beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk), Bariumsulfat und Zinkstearat. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Superoxid-Dismutase, Tocopherole (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C). Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P. Finkel in SÖFW-Journal 122, 543 (1996) zu entnehmen.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit;
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Amino Zucker, wie beispielsweise Glucamin.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen. Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-m-touluamid, 1,2-Pentandiol oder Insect repellent 3535 in Frage, als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyaceton.

Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie Kardamon Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethyl-phenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z. B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyril, Citronellol, Phenylethylalkohol, α -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskatteller Salbeiöl, β -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenyllessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Beispiele

Beispiel 1 Umsetzung von Chitosan mit Bernsteinsäureanhydrid, Molverhältnis 1 : 5

5 12,6 g (75 mMol) gepulvertes Chitosan (mittlere $mm = ca. 2,4 \times 10^{-5}$, Deacetylierungsgrad = 82%) wurden unter Rühren in 66 ml Methansulfonsäure, der 1,8 g Wasser zugefügt wurden, bei einer Temperatur von 0 bis 5°C gelöst. Zu der gerührten Lösung wurden portionsweise 37,4 g (375 mMol) gepulvertes Bernsteinsäureanhydrid gegeben. Nach zweistündigem Rühren bei 0°C wurde die Lösung in 1,5 l Aceton eingeführt. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und zweimal mit 2-Propanol aufgeschlämmt. Beim ersten Aufschlämmen wurde das 2-Propanol mit Natriummethanolat versetzt, bis eine wässrige Lösung einen pH von 3,0 ergab. Nach Absaugen und Trocknen bei 35°C im Vakuum-

10 trockenschrank wurden 22,5 g eines beigefarbenen, pulvrigen Produktes erhalten, das in Wasser sowohl im sauren und neutralen als auch im alkalischen pH-Bereich klare viskose Lösungen ergibt. Der Substitutionsgrad betrug 1,0. Das Produkt ist gut mit Aniontensiden verträglich.

15 Beispiel 2 Umsetzung von Chitosan mit Bernsteinsäureanhydrid, Molverhältnis 1 : 10

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde die halbe Menge Chitosan eingesetzt (6,3 g; 37,5 mMol). Es wurde ein ebenfalls beigefarbenes Produkt erhalten, das dieselben guten Löslichkeitseigenschaften sowie die gute Aniontensidver-

20 träglichkeit wie das Produkt aus Beispiel 1 aufwies. Der Substitutionsgrad betrug 1,2.

Beispiel 3 Umsetzung von Chitosan mit Bernsteinsäureanhydrid, Molverhältnis 1 : 1

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde die fünffache Menge Chitosan eingesetzt (63 g, 375 mMol). Es wurde ein ebenfalls beigefarbenes Produkt erhalten, das dieselben guten Löslichkeitseigenschaften sowie die gute Aniontensidver-

25 träglichkeit wie das Produkt aus Beispiel 1 aufwies. Der Substitutionsgrad betrug 0,2.

Beispiel 4 Umsetzung von Chitosan mit Glutarsäureanhydrid, Molverhältnis 1 : 3

21,0 g (125 mMol) gepulvertes Chitosan (mittlere $mm = ca. 2,4 \times 10^{-5}$, Deacetylierungsgrad = 82%) wurden unter

30 Rühren in 66 ml Methansulfonsäure, der 1,8 g Wasser zugefügt wurden, bei einer Temperatur von 0 bis 5°C gelöst. Zu der gerührten Lösung wurden portionsweise 42,8 g (375 mMol) gepulvertes Glutarsäureanhydrid gegeben. Nach zweistündigem Rühren bei 0°C wurde die Lösung in 1,5 l Aceton eingeführt. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und zweimal mit 2-Propanol aufgeschlämmt. Beim ersten Aufschlämmen wurde das 2-Propanol mit Natriummethanolat versetzt, bis eine wässrige Lösung einen pH von 3,0 ergab. Nach Absaugen und Trocknen bei 35°C im Vakuum-

35 trockenschrank wurde ein beigefarbenes, pulvriges Produkt erhalten, das in Wasser sowohl im sauren und neutralen als auch im alkalischen pH-Bereich klare viskose Lösungen ergibt. Der Substitutionsgrad betrug 0,8. Das Produkt ist gut mit Aniontensiden verträglich.

Beispiel 5 Umsetzung von Chitin mit Bernsteinsäureanhydrid, Molverhältnis 1 : 1

76,2 g (375 mMol) gepulvertes Chitin wurden unter Rühren in 66 ml Methansulfonsäure, der 1,8 g Wasser zugefügt wurden, bei einer Temperatur von 0 bis 5°C gelöst. Zu dieser Lösung wurden 1,875 Mol Bernsteinsäure einge-

40 rührt. Zu der gerührten Lösung wurden portionsweise 37,4 g (375 mMol) gepulvertes Bernsteinsäureanhydrid gegeben. Nach zweistündigem Rühren bei 0°C wurde die Lösung in 1,5 l Aceton eingeführt. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und zweimal mit 2-Propanol aufgeschlämmt. Beim ersten Aufschlämmen wurde das 2-Propanol mit Natriummethanolat versetzt, bis eine wässrige Lösung einen pH von 3,0 ergab. Nach Absaugen und Trocknen bei 35°C im Vakuum-

45 trockenschrank wurde ein beigefarbenes, pulvriges Produkt erhalten, das in Wasser sowohl im sauren und neutralen als auch im alkalischen pH-Bereich klare viskose Lösungen ergibt. Der Substitutionsgrad betrug 0,3. Das Produkt ist gut mit Aniontensiden verträglich.

Beispiel 6 Umsetzung von Chitosan mit Tetrapropenylbernsteinsäureanhydrid, Molverhältnis 1 : 3

6,3 g (36 mMol) gepulvertes Chitosan (mittlere Molmasse $ca. 2,4 \times 10^5$, Deacetylierungsgrad 82%) wurden unter Rühren in 33 ml Methansulfonsäure, der 0,9 g Wasser zugefügt wurden, bei einer Temperatur zwischen 0 und 5°C gelöst.

55 Zu der gerührten Lösung wurden portionsweise 28,5 g (107 mMol) Tetrapropenylbernsteinsäureanhydrid gegeben. Nach 3stündigem Rühren bei 0°C wurde die Lösung über Nacht bei -15°C gelagert und nach dem Erwärmen auf 0°C in 1 Liter Aceton eingeführt. Der gebildete gallertige Niederschlag wurde zweimal mit Aceton digeriert, wobei beim 2. Mal mit Natriummethanolat versetzt wurde, bis eine wässrige Suspension einen pH-Wert von 5,0 ergab. Nach Absaugen, zweimaligem Waschen mit je 1 Liter Wasser und Trocknen bei 35°C im Vakuumtrockenschrank wurden 10,4 g eines harten, stückigen Produktes erhalten, das nach Mahlen ein beigefarbenes Pulver ergab, das in Wasser nicht, in Ethanol bis auf eine schwache Trübung, die nach Filtration verschwindet, gut löslich ist, der Substitutionsgrad betrug 0,4.

60

Beispiel 7 Umsetzung von Chitosan mit Tetradecylbernsteinsäureanhydrid Molverhältnis 1 : 0,5

65 6,3 g (36 mMol) gepulvertes Chitosan (mittlere Molmasse $ca. 2,4 \times 10^5$, Deacetylierungsgrad 82%) wurden unter Rühren in 33 ml Methansulfonsäure, der 0,9 g Wasser zugefügt wurden, bei einer Temperatur zwischen 0 und 5°C gelöst. Zu der gerührten Lösung wurden portionsweise 5,4 g (18 mMol) Tetradecylbernsteinsäureanhydrid gegeben. Nach 3stündigem Rühren bei 0°C wurde die Lösung über Nacht bei -15°C gelagert und nach dem Erwärmen auf 0°C in 1 Liter

Aceton eingerührt. Der gebildete gallertige Niederschlag wurde zweimal mit Aceton digeriert, wobei beim 2. Mal mit Natriummethanolat versetzt wurde, bis eine wäßrige Suspension einen pH-Wert von 5,0 ergab. Nach Absaugen, zweimaligem Waschen mit 2-Propanol und Trocknen bei 35°C im Vakuumtrockenschrank wurde ein beigefarbenes Produkt erhalten, das in Wasser im pH-Bereich zwischen 4,0 und 7,1 klar und zwischen 7,2 und 7,7 leicht trüb löslich ist. Der Substitutionsgrad betrug 0,1. Das Produkt zeigt emulgierende/co-emulgierende Eigenschaften.

Beispiel 8 Umsetzung von Chitosan mit Tetrapropenylbernsteinsäureanhydrid Molverhältnis 1 : 1

6,3 g (36 mMol) gepulvertes Chitosan (mittlere Molmasse ca. $2,4 \times 10^5$, Deacetylierungsgrad 82%) wurden unter Rühren in 33 ml Methansulfonsäure, der 0,9 g Wasser zugefügt wurden, bei einer Temperatur zwischen 0 und 5°C gelöst. Zu der gerührten Lösung wurden portionsweise 9,5 g (36 mMol) Tetrapropenylbernsteinsäureanhydrid gegeben. Nach 3stündigem Rühren bei 0°C wurde die Lösung über Nacht bei -15°C gelagert und nach dem Erwärmen auf 0°C in 1 Liter Aceton eingerührt. Der gebildete gallertige Niederschlag wurde zweimal mit Aceton digeriert, wobei beim 2. Mal mit Natriummethanolat versetzt wurde, bis eine wäßrige Suspension einen pH-Wert von 5,0 ergab. Nach Absaugen, zweimaligem Waschen mit je 1 Liter Wasser und Trocknen bei 35°C im Vakuumtrockenschrank wurde ein hartes, stückiges Produkt erhalten, das nach Mahlen ein beigefarbenes Pulver ergab. Diese war in Wasser im pH-Bereich zwischen 4 und 7,1 klar löslich und im pH-Bereich zwischen 7,2 und 7,7 leicht trüb löslich. Der Substitutionsgrad betrug 0,2.

Beispiel 9 Umsetzung von Chitosan mit Nonenylbernsteinsäureanhydrid, Molverhältnis 1 : 3

6,3 g (36 mMol) gepulvertes Chitosan (mittlere Molmasse ca. $2,4 \times 10^5$, Deacetylierungsgrad 82%) wurden unter Rühren in 33 ml Methansulfonsäure, der 0,9 g Wasser zugefügt wurden, bei einer Temperatur zwischen 0 und 5°C gelöst. Zu der gerührten Lösung wurden portionsweise 24 g (107 mMol) Nonenylbernsteinsäureanhydrid gegeben. Nach 3stündigem Rühren bei 0°C wurde die Lösung über Nacht bei -15°C gelagert und nach dem Erwärmen auf 0°C in 1 Liter Aceton eingerührt. Der gebildete gallertige Niederschlag wurde zweimal mit Aceton digeriert, wobei beim 2. Mal mit Natriummethanolat versetzt wurde, bis eine wäßrige Suspension einen pH-Wert von 5,0 ergab. Nach Absaugen, zweimaligem Waschen mit je 1 Liter Wasser und Trocknen bei 35°C im Vakuumtrockenschrank wurde ein hartes, stückiges Produkt erhalten, das nach Mahlen ein beigefarbenes Pulver ergab, das in Wasser nicht, in Ethanol bis auf eine schwache Trübung, die nach Filtration verschwindet, gut löslich ist, der Substitutionsgrad betrug 0,6.

Beispiel 10 Umsetzung von Chitosan mit Hexadecylbernsteinsäureanhydrid Molverhältnis 1 : 3

6,3 g (36 mMol) gepulvertes Chitosan (mittlere Molmasse ca. $2,4 \times 10^5$, Deacetylierungsgrad 82%) wurden unter Rühren in 33 ml Methansulfonsäure, der 0,9 g Wasser zugefügt wurden, bei einer Temperatur zwischen 0 und 5°C gelöst. Zu der gerührten Lösung wurden portionsweise 34,7 g (107 mMol) Hexadecylbernsteinsäureanhydrid gegeben. Nach 3stündigem Rühren bei 0°C wurde die Lösung über Nacht bei -15°C gelagert und nach dem Erwärmen auf 0°C in 1 Liter Aceton eingerührt. Der gebildete gallertige Niederschlag wurde zweimal mit Aceton digeriert, wobei beim 2. Mal mit Natriummethanolat versetzt wurde, bis eine wäßrige Suspension einen pH-Wert von 5,0 ergab. Nach Absaugen, zweimaligem Waschen mit je 1 Liter Wasser und Trocknen bei 35°C im Vakuumtrockenschrank wurden 10,4 g eines harten, stückigen Produktes erhalten, das nach Mahlen ein beigefarbenes Pulver ergab, das in Wasser nicht, in Ethanol bis auf eine schwache Trübung, die nach Filtration verschwindet, gut löslich ist, der Substitutionsgrad betrug 0,3.

Beispiel 11 Umsetzung von Chitin mit Tetrapropenylbernsteinsäureanhydrid, Molverhältnis 1 : 3

7,3 g (36 mMol) gepulvertes Chitin wurden unter Rühren in 33 ml Methansulfonsäure, der 0,9 g Wasser zugefügt wurden, bei einer Temperatur zwischen 0 und 5°C gelöst. Zu der gerührten Lösung wurden portionsweise 28,5 g (107 mMol) Tetrapropenylbernsteinsäureanhydrid gegeben. Nach 3stündigem Rühren bei 0°C wurde die Lösung über Nacht bei -15°C gelagert und nach dem Erwärmen auf 0°C in 1 Liter Aceton eingerührt. Der gebildete gallertige Niederschlag wurde zweimal mit Aceton digeriert, wobei beim 2. Mal mit Natriummethanolat versetzt wurde, bis eine wäßrige Suspension einen pH-Wert von 5,0 ergab. Nach Absaugen, zweimaligem Waschen mit je 1 Liter Wasser und Trocknen bei 35°C im Vakuumtrockenschrank wurde ein hartes, stückiges Produkt erhalten, das nach Mahlen ein beigefarbenes Pulver ergab, das in Wasser nicht, in Ethanol bis auf eine schwache Trübung, die nach Filtration verschwindet, gut löslich ist, der Substitutionsgrad betrug 0,4.

Beispiel 12

In den nachfolgenden Rezepturen können die erfindungsgemäßen Chitin und Chitosanderivate (auch in Kombination) in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das fertige Mittel eingesetzt werden. Die Rezepturen verstehen sich inklusive üblicher Konservierungsmittel.

Beispiel 12 b) Duschbadformulierungen mit den erfindungsgemäßen Chilosan und/oder Chitinderivaten (alle Angaben in Gew.-% Aktivsubstanz)

[illegible]

[illegible]

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

60

65

- 60
- 65

gestellt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Chitine mit einer mittleren Molmasse von 30.000 bis 5.000.000 Dalton einsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Chitosane mit einem Deacetylierungsgrad von 75 bis 95% einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Chitosane mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 1.200.000 Dalton einsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Chitosane mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 30.000 bis 100.000 einsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Chitosane mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 800.000 bis 1.000.000 einsetzt.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man cyclische Dicarbonsäureanhydride einsetzt, die sich von linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen ableiten.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Chitosane – bezogen auf den Monomerbaustein – und die Dicarbonsäureanhydride im molaren Verhältnis von 1 : 0,05 bis 1 : 10 einsetzt.

12. Verwendung der Biopolymere nach Anspruch 1 zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

13. Verwendung der Biopolymere nach Anspruch 1 zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)